



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Off nl gungsschrift**
⑩ **DE 196 07 828 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 22 C 38/18
C 22 C 38/38
C 22 C 38/44

②① Aktenzeichen: 196 07 828.8
②② Anmeldetag: 1. 3. 96
④③ Offenlegungstag: 17. 10. 96

DE 196 07 828 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
15.04.95 CH 01077/95

⑦① Anmelder:
VSG Energie + Schmiedetechnik GmbH, 45143
Essen, DE

⑦④ Vertreter:
Cohausz & Florack, 40472 Düsseldorf

⑦② Erfinder:
Speidel, Markus O., Birmenstorf, CH; Uggowitzer,
Peter J., Ottenbach, CH; Stein, Gerald, 45133 Essen,
DE; Menzel, Joachim, 45133 Essen, DE

⑤④ Hochfester austenitischer Stahl, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen Stahl für hochfeste, zähe,
korrosionsbeständige, abriebfeste und unmagnetische Bau-
teile, bestehend aus (in Masse-%)
bis 0,1% Kohlenstoff,
8-15% Mangan,
13-18% Chrom,
2,5-6% Molybdän,
0-5% Nickel,
0,65-1,1% Stickstoff,
Rest Eisen und übliche erschmelzbedingte Verunreinigungen
sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Stahls und seine
Verwendung.

DE 196 07 828 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Stahl für hochfeste, zähe, korrosionsbeständige, abriebfeste und unmagnetische Bauteile, ein Verfahren zur Herstellung dieses Stahls und seine Verwendung.

Im Bauwesen, in der Verkehrstechnik, in der Offshore-Industrie, beim Turbogeneratorbau, in der chemischen Industrie, im Militärwesen, in der Sportindustrie, im allgemeinen Maschinenbau, in der Elektrotechnik u. a. werden Stähle bzw. Legierungen verlangt, die sich durch eine besondere Kombination von mechanischen und korrosionschemischen Eigenschaften auszeichnen sollen. Sie sollen oftmals gleichzeitig eine hohe Streckgrenze, gute Zähigkeit, hohe Ermüdungsfestigkeit, einen hohen Korrosionswiderstand und einen hohen Verschleißwiderstand aufweisen und darüberhinaus auch noch frei von Ferromagnetismus sein.

Aus der DE 39 40 438 C1 ist ein austenitischer rostfreier Stahl bekannt, der aus (in Masse-%)

Kohlenstoff bis 0,12%

Silizium 0,2 bis 1%

Mangan 17,5 bis 20%

Chrom 17,5 bis 20,0%

Molybdän bis 5%

Nickel bis 3%

Stickstoff 0,8 bis 1,2%

Rest Eisen besteht.

Nach einer Kaltverformung erreicht dieser Stahl Zugfestigkeitswerte bis 3000 MPa und eignet sich damit für einen Einsatz als Werkstoff für hochfeste Bolzen, Schrauben, Nägel und Drahtseile. Trotz der hohen statischen Festigkeit weist dieser Stahl jedoch nur eine eher bescheidene Dauerfestigkeit auf, die auch im höchst festen Zustand bei Ermüdung in Luft einen Wert von 375 MPa nicht überschreitet und in aggressiver Umgebung, z. B. Salzlösung, noch deutlich tiefer liegt. Darüberhinaus werden heute für moderne Techniken noch höhere Festigkeiten bei gleicher Bruchdehnung oder gleiche Festigkeiten bei höherer Bruchdehnung zusammen mit höherer Dauerfestigkeit verlangt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Stahl zu schaffen, der die genannten Anforderungen erfüllt.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein austenitischer Stahl vorgeschlagen, der folgende Zusammensetzung (in Masse-%) aufweist:

bis 0,1% Kohlenstoff,

8—15% Mangan,

13—18% Chrom,

2,5—6% Molybdän,

0—5% Nickel,

0,55—1,1% Stickstoff,

Rest Eisen und übliche erschmelzbedingte Verunreinigungen.

Bevorzugt wird, daß der Stahl 8—13% Mangan und 0,7—1,0% Stickstoff enthält.

Der Stahl kann ferner zusätzlich folgende Legierungselemente einzeln oder in Kombination enthalten:

bis 0,05% B, bis 0,2% S, jeweils bis 1% Si, V, Nb, Ti, Zr, Hf, Ta, Al und bis 5% Cu sowie bis 6% W

Der erfindungsgemäße Stahl kann sowohl schmelzmetallurgisch als auch pulvermetallurgisch erzeugt werden.

Das Verfahren zur Herstellung des Stahls gemäß der Erfindung umfaßt die Warmumformung, das Lösungsglühen und die Kaltumformung. Im lösungsgelöhten Zustand weist der so hergestellte Stahl gemäß der Erfindung eine Streckgrenze $R_{p0.2}$ von mindestens 630 MPa bei einer Bruchdehnung von mindestens 75% auf. Nach einer Kaltverformung von mindestens 80% lassen sich Streckgrenzenwerte von deutlich über 2500 MPa bei Bruchdehnungen von mehr als 8% erreichen. Nach einer Auslagerung bei Temperaturen im Bereich von 300 bis 700°C erreicht der kaltverformte Stahl Streckgrenzen im Werte von mehr als 3000 MPa bei Bruchdehnungen von > 6%. Zwischen den Kaltverformungsstichen können Zwischenglühungen bei Temperaturen im Bereich von 1000 bis 1300°C vor einer eventuellen der Aushärtungsglühung bei Temperaturen von 300 bis 700°C vorgenommen werden.

Aufgrund seiner hervorragenden Festigkeit, Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit sowie seines unmagnetischen Verhaltens zeichnet sich der erfindungsgemäße Stahl durch eine Vielzahl von Verwendungsmöglichkeiten aus.

Insbesondere kommen Einsatzgebiete der eingangs genannten Art in Betracht. Im Vordergrund stehen als Anwendung (zum Beispiel im Bauwesen) Verbindungselemente, wie Bolzen, Schrauben, Nägel, von denen eine Mindeststreckgrenze von 2000 MPa verlangt wird. In der Ölbohrindustrie und Offshore-Industrie werden unmagnetische hochfeste spannungsrissskorrosionsbeständige Rohre und Stangen, wie Schwerstangen eingesetzt. Im Turbogeneratorbau ist der Stahl für Kappenringe und Turbinenschaufeln geeignet, in der chemischen Industrie für Behälter, Armaturen und Rohre, im Militärwesen für Panzerungen, Rohrläufe und Kettenteile, im allgemeinen Maschinenbau neben höchstfesten Teilen auch verschleißbeständige und bewegte Teile, wie Federn, in der Sportindustrie kommt der Stahl für Ski-Kanten und Fahrradbauteile in Betracht, in der Elektronik für hochfeste Drähte und Miniaturteile und in der Verkehrstechnik für solche Teile, bei denen ein hohes Verhältnis von Festigkeit zur Dichte von Bedeutung ist und zugleich Korrosionsbeständigkeit und Dauerfestigkeit verlangt wird, ebenso wie für Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt sowie in der Automobilindustrie.

Zur Einstellung der notwendigen Stickstofflöslichkeit ist ein möglichst hoher Mangangehalt erwünscht. Durch hohe Mangangehalt wird aber die Korrosionsbeständigkeit verringert und die Bildung von intermetallischen Phasen gefördert. Für eine ausgewogene Balance wird in der erfindungsgemäßen Legierung ein Mangangehalt von 8—15% vorgeschlagen. Diese Werte sind auch hinsichtlich der Wirkung von Mangan auf die Stabilität des Austenits von Bedeutung, da bei Manganwerten von etwa 10% die kfz-Struktur die niedrigste freie Enthalpie

aufweist, so daß beim erfindungsgemäßen Stahl die höchste Austenitstabilität erzielt werden kann. In Kombination mit den hohen Stickstoffgehalten führen die angegebenen Mangangehalte zu sehr geringen Werten für die Versetzungs-Stapelfehlerenergie und damit zu einem besonders hohen Kaltverfestigungspotential. Dies wird durch die vergleichsweise hohen Molybdängehalte noch verstärkt. Es hat sich gezeigt, daß beim erfindungsgemäßen Stahl nach einer Kaltverformung mit einem Verformungsgrad ($= \text{Ausgangsquerschnitt minus Endquerschnitt} / \text{Ausgangsquerschnitt} \times 100$) von 80% Streckgrenzwerte von über 2500 MPa erzielt werden. Damit hat die erfindungsgemäß hergestellte Legierung im Vergleich mit allen bisher bekannten austenitischen Stählen eine extrem hohe Kaltverfestigung. Erfolgt die Kaltverformung bei Temperaturen unter 200°C, so ist der Stahl nach der Verformung völlig ausscheidungsfrei und homogen austenitisch. Bei einer Verformung bei erhöhter Temperatur bis 500°C (Kalt/Warm-Verformung) bilden sich während der Verformung feine Ausscheidungen (Nitride, intermetallische Phasen), die eine zusätzliche Härtung bewirken. Ähnlich wirkt eine Auslagerung des zuvor kaltverformten Stahls bei Temperaturen zwischen 200 und 700°C. Bei geeigneter Kombination von Verformung und Auslagerung können Streckgrenzwerte von 3000 MPa erzielt werden, bei gleichzeitiger guter Duktilität von mehr als 6% Bruchdehnung. Im Vergleich mit Stählen nach DE 39 40 438 C1 erzielt man bei gleicher Dehnung eine um etwa 500 MPa höhere Festigkeit.

Das Wesentliche der Erfindung besteht darin, daß durch systematische experimentelle Studien ein Legierungsbereich abgegrenzt werden konnte, der ein Verfahren erlaubt, das mit geringem Kaltverformungsgrad eine höhere Streckgrenze und höhere Zugfestigkeit erreicht als dies bisher mit stabil austenitischen Stählen möglich war. Das hat zur Folge, daß mit diesem Verfahren bei gleicher Streckgrenze wie bisher eine höhere Bruchdehnung, oder bei gleicher Bruchdehnung wie bisher eine höhere Streckgrenze erreicht werden kann.

Anhand der folgenden Beispiele wird die Erfindung erläutert:

Beispiel 1

In einen Druck-Elektro-Schlacke-Umschmelzofen wurde eine Elektrode mit der folgenden chemischen Zusammensetzung erschmolzen:

Kohlenstoff	0,02%	
Mangan	11,0%	
Chrom	17,3%	30
Molybdän	3,9%	
Nickel	0,01%	
Stickstoff	0,88%	
Rest Eisen und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen		35

Nach dem Schmiedeprozess wurde die Legierung bei 1150°C lösungsgeglüht und abgeschreckt. Die Legierung ist im lösungsgeglühten Zustand homogen austenitisch, frei von Ausscheidungen und frei von Deltaferrit, somit vollkommen unmagnetisch.

Eine lösungsgeglühte Stange mit 15 mm Durchmesser wurde durch Rundhämmern auf 11 mm Durchmesser kaltverformt, anschließend bei 1150°C zwischengeglüht und weiter kaltverformt auf einen Durchmesser von 5 mm. Der zweite Schritt der Kaltverformung entspricht etwa 80% Verformung. Auch nach dieser Kaltverformung ist die Legierung homogen austenitisch, frei von Ausscheidungen und vollkommen unmagnetisch.

Beispiel 2

Gasverdüstes Pulver mit der folgenden chemischen Zusammensetzung:

Kohlenstoff	0,02%	
Mangan	11,2%	
Chrom	14,3%	50
Molybdän	5,0%	
Nickel	0,05%	
Stickstoff	0,4%	55

Rest Eisen und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, wurde in einer Kapsel auf 0,9% N aufgestickt und anschließend in einer Heißisostatischen Presse bei 1150°C konsolidiert. Nach einer Schmiedebehandlung wurde die Legierung bei 1150°C lösungsgeglüht und abgeschreckt. Die Legierung ist im lösungsgeglühten Zustand homogen austenitisch, frei von Ausscheidungen und frei von Deltaferrit, somit vollkommen unmagnetisch.

Eine lösungsgeglühte Stange mit 11 mm Durchmesser wurde durch Rundhämmern kaltverformt auf einen Durchmesser von 4,3 mm. Dies entspricht einer Kaltverformung von etwa 85%. Nach dieser Kaltverformung ist die Legierung homogen austenitisch, frei von Ausscheidungen und vollkommen unmagnetisch. Eine Auslagerung bei 500°C für 15 Stunden führt zur Ausscheidung ungewöhnlich feiner Nitride von Typ Cr₂N. Die Legierung bleibt jedoch austenitisch und ist vollkommen unmagnetisch.

Die Eigenschaften der nach Beispiel 1 und 2 erzeugten erfindungsgemäßen Stähle bei verschiedenen Kaltver-

formungsgraden sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Als Vergleich ist ein Stahl nach DE 39 40 438 C1 im lösungsgeglühten, im 64% und 80% kaltverformten Zustand mit aufgeführt, ebenso ein Superaustenit vom Typ 1.4565.

Tabelle 1

	Stahl	Kaltverformungs- ϵ_{red} [%]	Streckgrenze $R_{p0.2}$ [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung A [%]	Spaltkorrosions- temp., CCCT [°C]
10	Beispiel 1	0	692	1049	65.8	≈ 34
		59	2280	2320	12.2	n.b.
		79	2538	2560	8.9	≈ 34
15	Beispiel 2	0	710	1042	65.2	≈ 40
		84	2582	2582	7.3	≈ 40
		84+500°/15h	3010	3020	6.7	≈ 40
20	DE 3940438	0	572	1020	62.2	≈ 10
		64	2100	2220	6.0	≈ 10
		79	2360	2360	<2.5	n.b.
		64+400°/4h	2400	2550	6.1	n.b.
25	DIN 1.4565 "Superaustenit"	0	478	865	41	≈ 51
		80	1930	1820	5.3	n.b.

Offensichtlich zeichnet sich der erfindungsgemäße Stahl aus durch eine ungewöhnlich gute Kombination von Festigkeit, Duktilität und Korrosionsbeständigkeit. Die Dauerfestigkeit beträgt 475 MPa im lösungsgeglühten Zustand und liegt damit um gut 100 MPa über der von Vergleichsstählen.

Die Aushärtung nach Kaltverformung wird durch die beanspruchte Legierungszusammensetzung deutlich verbessert. Nach Tabelle 1 bringt Auslagern nach einer Kaltverformung nunmehr Verbesserung der Streckgrenze um 428 MPa und eine Verbesserung der Zugfestigkeit um 438 MPa bei überlegener Bruchdehnung gegenüber der Legierung nach DE 39 40 438 C1, wo die Verbesserung der Streckgrenze nur 300 MPa und die Verbesserung der Zugfestigkeit nur 330 MPa beträgt. Bemerkenswert ist, daß der erfindungsgemäße Stahl auch nach der Auslagerung die hervorragenden Korrosionseigenschaften beibehält.

Die entscheidende Überlegenheit der erhöhten Kaltverfestigungsfähigkeit des erfindungsgemäßen Stahls bei geringer Verformung wird aus Tabelle 2 offenbar. Oft werden in der Technik für Austenite Streckgrenzen als 1,0%-Dehngrenzen ($R_{p1.0}$) angegeben. Hier zeigt sich schon bei der geringen bleibenden Verformung von 1% der erfindungsgemäße Stahl gegenüber DE 39 40 438 C1 deutlich überlegen, da er zu einer höheren Ausgangsfestigkeit hinzu auch noch eine höhere Verfestigung aufweist.

Tabelle 2

	Dehngrenzen [MPa]		
	0.05%	0.2%	1.0%
Stahl nach Beispiel 1	540	692	824
Stahl nach DE 39 40 438 C1	480	572	678

Der besonders hohe Korrosionswiderstand des erfindungsgemäßen Stahls kann am Beispiel der Spaltkorrosion verdeutlicht werden. Es ist bekannt, daß der Korrosionswiderstand austenitischer Stähle proportional zum Chrom-, Molybdän- und Stickstoffgehalt steigt, entsprechend der empirischen Wirksumme $\% \text{Cr} + 3.3\% \text{Mo} + 20\% \text{N}$. Mit dem erfindungsgemäßen Stahl werden Wirksummenwerte von etwa 50 erzielt. Der Korrosionswiderstand liegt damit auf einem Niveau, das typisch ist für die Klasse der Superaustenite. Der Vorteil des der Erfindung zugrundeliegenden Stahls liegt gegenüber Superausteniten, z. B. 1.4565, (Tabelle 1) darin, daß er mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auf weit überlegene Festigkeiten gebracht werden kann und somit für die vorgenannten Anwendungen brauchbar wird.

Bisher eingesetzte Stähle für Generator-Kappenringe haben aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung bereits einen guten Korrosionswiderstand, da sie typisch 18% Mn, 18% Cr und 0,6% N enthalten. Der erfindungsgemäße Stahl hat demgegenüber mit abgesenktem Mangangehalt und erhöhtem Molybdän- und Stick-

stoffgehalt einen noch besseren Korrosionswiderstand und eignet sich in Kombination mit der hervorragenden Festigkeit und Duktilität im kaltverformten Zustand deshalb auch für Generator-Kappenringe erhöhter Korrosionsbeständigkeit einschl. erhöhter Beständigkeit gegen Keimbildung von Spannungskorrosionsrissen.

Patentansprüche

1. Stahl mit (in Masse-%)
bis 0,1% Kohlenstoff,
8—15% Mangan,
13—18% Chrom,
2,5—6% Molybdän,
0—5% Nickel,
0,55—1,1% Stickstoff
Rest Eisen und übliche erschmelzbedingte Verunreinigungen. 5
2. Stahl nach Anspruch 1, jedoch mit 8—13% Mangan und 0,7—1,0% Stickstoff. 10
3. Stahl nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich bis 0,05% B, bis 0,2% S, jeweils bis 1% Si, V, Nb, Ti, Zr, Hf, Ta, Al und bis 5% Cu sowie bis 6% W enthält. 15
4. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er im warmverformten, lösungsgeglühten und unterhalb der Rekristallisationstemperatur mit Verformungsgraden von mindestens 80% kaltumgeformten Zustand eine Streckgrenze $R_{p0,2}$ von mindestens 2.500 MPa bei einer Bruchdehnung von mehr als 8% und eine Dauerfestigkeit von mindestens 450 MPa aufweist. 20
5. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er im lösungsgeglühten Zustand eine Streckgrenze $R_{p0,2}$ von mindestens 630 MPa bei einer Bruchdehnung von mindestens 65% aufweist.
6. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er im kaltverformten Zustand eine kritische Spaltkorrosionstemperatur von mehr als 30°C in 10% FeCl₃-Lösung aufweist. 25
7. Verfahren zur Herstellung eines Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der schmelzmetallurgisch hergestellte Stahl warmverformt, lösungsgeglüht, kalt verformt und anschließend bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 700°C zur Erzielung einer Streckgrenze von mehr als 3000 MPa und Bruchdehnungen > als 6% ausgelagert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den einzelnen Kaltverformungs-Stichen Zwischenglühungen bei Temperaturen im Bereich von 1000 bis 1300°C vorgenommen werden. 30
9. Verwendung eines Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 6, hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 7 bis 8 als Werkstoff für mechanisch und korrosionschemisch hoch beanspruchte Bauteile.
10. Verwendung eines Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 9, hergestellt nach einem Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 9 zur Herstellung von korrosionsbeständigen und/oder nicht magnetisierbaren Bauteilen. 35
11. Verwendung eines Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Werkstoff für Kappenringe zum Schutz der Wickelköpfe elektrischer Motoren oder Generatoren.

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -